



TITLE:

Kinetics of Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerizations(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nishimura, Norio

CITATION:

Nishimura, Norio. Kinetics of Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerizations. 京都大学, 1966, 理学博士

ISSUE DATE:

1966-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212042>

RIGHT:

氏 名	西 村 範 生 にし むら のり お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 160 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Kinetics of Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerizations (拡散律速段階におけるラジカル重合の動力学)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 国 近 三 吾 教 授 波 多 野 博 行

論 文 内 容 の 要 旨

ビニル化合物に関する動力学 (反応速度論) 的研究は1950年頃より広く研究され、重合機構ならびに重合に及ぼす種々の因子の効果は十分に論議されているが、これらの研究はいずれも重合の初期段階の研究より得られた結果に基づくものである。しかし比較的低温における塊状重合では例外なくゲル効果が起こり、この効果の拡散律速の段階における反応速度論的研究はかなり立ちおくれている。

申請者はこの点に興味をいだき、さらに発表した dead-end 重合の理論 (参考論文) に基づき、ゲル効果というあいまいな概念をさらに明確にするために、スチレンおよびメタクリル酸メチル (MMA) の塊状重合につきゲル効果の起こる領域における重合速度、重合率、分子量分布、連鎖の停止ならびに移動の問題を詳しく検討している。

主論文第1部においては、スチレンの塊状触媒重合における異常性について吟味している。すなわち、触媒濃度を変化させて反応の全過程にわたって重合速度を膨脹計および重量法で追跡し、dead-end 理論によって予測される値と比較している。重合は約20%までは殆ど理論式と一致するが、それをこえると徐々に第1の加速が起こる。重合率が40%をこえると更に加速が著しくなる第2の段階がある。そして急速に極限重合率に達することになる。

停止が再結合機構によるものと仮定すれば、ある重合率 x までに生じた高分子の数平均重合度 \bar{P}_n が計算できる。計算値と実測値を比較すると、重合速度の加速に対応して \bar{P}_n も異常に増大する。 $P_n \sim x$ の関係から、ある重合率 x において、瞬間的に生じた高分子の重合度 \bar{P}_n を計算すると $\bar{P}_n \rightarrow \infty$ になる限界重合率 x_c があり、 x_c 以上では、 $\bar{P}_n < 0$ となる。申請者はこの x_c をゲル生成の尺度とし、 x_c をこえるとラジカルに関して定常状態がもはや成立していないことを指摘している。

ゲル効果の結果として高重合度の高分子が生成することによって分子量分布にも変化を及ぼし、高重合度側で分布がのびることを明らかにしている。

主論文第2部ではスチレンおよび MMA の塊状重合の拡散律速段階における問題を扱っているが、特

に架橋機構を詳しく吟味している。

ビニル単量体の重合では反応の進行とともに体積が収縮するが、これは速度論では重要な問題である。この点に関する Tobolsky の式を修正して、これに基づいて速度の異状性を吟味し、スチレンについては同一の結果を得たが、MMA はスチレンよりも加速が著しく、初期よりも加速がみられ、30%をこえると爆発的に反応が進行する。また極限重合率が温度に依存することから系のガラス化によってラジカルが凍結されると考えると、重合率が100%に達しないことが理解されるが、ESR スペクトルの測定によって反応の終期には 10^{15} spins/ml 以上のラジカルが埋れて存在することを実証している。

MMA のラジカル濃度は時間と共に増大し飽和に達するが、飽和濃度には最適温度があり、それより高い温度ではラジカル濃度は急に減少する。この最適温度はガラス転移の温度 T_g に対応すると考えられ、 T_g 以上に温度をあげるとさらに重合が進行して遂に完結することを明らかにしている。

分子量分布より求めた \bar{P}_n と重合率 x との関係をスチレンならびに MMA について比較すると、スチレンでは x_c 以上で急激に架橋度が増大し、ポリマー分子の正味の消失が著しく起こるのに反し、MMA では架橋度は初め増加するが、次第に飽和し、見かけの停止反応の消失によってポリマー分子が生成しなくなる。両者の差異は要するにスチレンでは2重結合のところで架橋が起こるのに対して、MMA では不均化停止反応によって生成する2重結合が架橋に重要な役割を演じているのであることを明確にしている。

参考論文は11編あるが、そのうち6編は有機過酸化物の反応性に関する共著論文であり、他はレオロジーに関するもの2編、沃化銀に関するもの2編がある。

論文審査の結果の要旨

重合反応の速度論的研究は主として重合の初期過程に基づいて展開され、スチレンなどよく知られたビニル単量体の重合機構ならびに開始剤、溶媒、置換基などの効果は定量的な吟味がなされている。しかし比較的低温における塊状重合がかなり進行して、いわゆるゲル効果の起こる条件での速度論的研究は立ちおくれた現状である。

申請者はゲル効果の起こるような条件における速度論的研究をスチレンおよびメタクリル酸メチル(MMA)の塊状重合につき行なった。

主論文第1部では、スチレンにつき重合反応が充分に進行するまで速度を追跡し、共著で発表した dead-end 理論の予想と比較して、体積収縮の補正の重要なことを確かめ、重合率20%以上における加速を吟味して、ラジカルの定常濃度が成立しないこと及び高重合度側の分布の増大することを証明している。

主論文第2部では、スチレンおよび MMA の塊状触媒重合につき、ゲル効果の起こる拡散律速の過程につき吟味し、特に架橋機構を論じている。スチレンに比べると MMA の重合は加速が著しく起こり、重合率30%に達すると、爆発的に進行する。生長の速度定数 k_p より計算出来るラジカル濃度は、ゲル効果の起こる重合率 x_c より急激に増大し、ガラス化による埋れがおこる。このことは MMA のラジカル濃度を ESR によって検出することにより確かめられている。すなわち、ラジカル濃度は時間とともに増

大し、飽和に達する。この値は温度によって異なるが、ある最適温度 (110°C) で、濃度は最も高くなり、それより高い温度ではラジカル濃度は急に減少する。この最適温度はポリマーのガラス転移点に対応すると考えられ、これより高温ではラジカルの運動が盛んになって、更に重合が進行して完結に至ることを明らかにしている。

重合の進行に伴う架橋は、スチレンについては反応とともに急激に増大するが、MMA では増大はするが、著しくはなく、一定値に向うことを明らかにし、これは不均化停止によって生ずる二重結合が架橋に役割を果しているためであることを証している。

その他拡散律速での速度式重合度分布の補正、停止速度定数 k_t と粘度との関係の吟味など重合反応の速度論における重要な知見を得ている。

このようにスチレンおよび MMA の塊状触媒重合を比較的低温で行なった場合、初期の段階は従来の速度論的取り扱いで充分説明出来るが、反応が進行するに従って速度、重合度、分子量分布に異常性があらわれる。これは系の粘度増大によるゲル効果としてあいまいに説明されてきたが、この異常性を吟味し、架橋機構が重要なことを指摘して速度論の進歩に寄与すること大であると考えられる。

参考論文は、共著の有機過酸化物に関するもの 6 編、その他計 11 編であって、申請者の物理化学における広い知識を示し、特に反応性に関する深い学識のあることを知ることができる。

要するに、主論文に示された研究は、重合反応の速度論の未開拓な分野を進歩させたもので、この分野の学術の進歩に寄与するところ多大であり、参考論文に示された学識と併せ考えると、申請者 西村範生の論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。